

明 細 書

有機EL素子および有機EL素子の製造方法

5

技術分野

ディスプレイ、表示光源などに用いられる電氣的発光素子である有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子およびその製造方法に関する。

10 背景技術

近年液晶ディスプレイに替わる自発発光型ディスプレイとして有機物を用いた発光素子の開発が加速している。有機物を用いた有機EL素子としては、Appl. Phys. Lett. 51(12)、21 September 1987の913ページから示されているように低分子を蒸着法で成膜する方法と、Appl. Phys. Lett. 71(1)、7 July 1997の34ページから示されているように高分子を塗布する方法が主に報告されている。

カラー化の手段としては低分子系材料の場合、マスク越しに異なる発光材料を所望の画素上に蒸着し形成する方法が行われている。一方、高分子系材料については、微細かつ容易にパターンニングができることからインクジェット法を用いたカラー化が注目されている。インクジェット法による有機EL素子の形成としては例が知られている。特開平7-235378、特開平10-12377、特開平10-153967、特開平11-40358、特開平11-54270、特開平11-339957である。

また、素子構造という観点からは、発光効率、耐久性を向上させるために、正孔注入／輸送層を陽極と発光層の間に形成することが多い(Appl. Phys. Lett. 51、21 September 1987の913ページ)。尚、ここで正孔注入／輸送層とは、陽極側から発光層に正孔を注入し輸送させる機能を有する層の総称である。従来、バッファ層や正孔注入／輸送層としては導電性高分子、例えばポリチオフェン誘導体やポリアニリン誘導体(Nature, 357, 477, 1992)を用い、スピンコート等の塗布法により膜を形成する。低分子系材料においては正孔注入／輸送層と

して、フェニルアミン誘導体を蒸着で形成することが報告されている。

有機薄膜材料を無駄にせず、簡便にかつ微細パターンニング製膜する手段としてインクジェット方式は大変有効である。

しかしながら、インクジェット方式により積層構造からなる有機EL素子を形成する

- 5 場合、例えば、正孔注入／輸送層＋発光層なる積層構造である場合、下地層である正孔注入／輸送層の塗布領域が上層の発光層の塗布領域より広いと、陰極を形成したときに、導電性層である下地層が露出してしまうため、電流がリークしてしまい、効率の低い素子になってしまう問題があった。

10 発明の開示

そこで本発明の目的とするところは、インクジェット方式による積層構造を有する有機EL素子の製造において、電流リークのない高効率の有機EL素子およびその製造方法を提供するところにある。

本発明によれば、(1)インクジェット方式により少なくとも2層以上の積層膜を形成

- 15 してなり、正孔注入／輸送層及び発光層を含む構造を持つ有機EL素子において、該発光層の製膜領域が該正孔注入／輸送層の製膜領域と同じかもしくはそれ以上であることを特徴とする有機EL素子が、提供される。

また、本発明によれば、インクジェット方式により少なくとも2層以上の積層膜を形成してなり、正孔注入／輸送層及び発光層を含む構造を持つ有機EL素子の製

- 20 造方法において、該正孔注入／輸送層を形成する際のインク組成物の吐出量をA、該発光層を形成する際のインク組成物の吐出量をBとした場合、 $A \leq B$ なる関係を満たすことを特徴とする有機EL素子の製造方法、が提供される。

更に、本発明によれば、インクジェット方式により少なくとも2層以上の積層膜を形成してなり、正孔注入／輸送層及び発光層を含む構造を持つ有機EL素子の製

- 25 造方法において、該正孔注入／輸送層を形成する際のインク組成物の吐出量の合計をA、該発光層を形成する際のインク組成物の吐出量の合計をBとした場合、 $A \leq B$ なる関係を満たすことを特徴とする有機EL素子の製造方法、が提供される。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の一実施態様にかかる有機EL素子の製造方法の工程を示す断面図である。

図2は、本発明の一実施態様にかかる有機EL素子の製造方法の工程を示す

5 断面図である。

図3は、本発明の一実施態様にかかる有機EL素子の製造方法の工程を示す断面図である。

図4は、本発明の一実施態様にかかる有機EL素子の製造方法の工程を示す断面図である。

10 図5は、本発明の一実施態様にかかる有機EL素子の製造方法の工程を示す断面図である。

図6は、本発明の一実施態様にかかる有機EL素子の構造を示す断面図である。

図7は、有機EL素子の構造例を示す断面図である。

15 図8は、本発明の一実施例に用いる基板構造を示す断面図である。

図9は、本発明の実施例にかかる有機EL素子の電圧－発光効率特性を比較する図である。

図10は、本発明の実施例にかかる有機EL素子の電圧－電流特性を比較する図である。

20

発明の実施の形態

本発明は、インクジェット方式により少なくとも2層以上の積層膜を形成してなり、正孔注入／輸送層及び発光層を含む構造を持つ有機EL素子において、該発光層の製膜領域が該正孔注入／輸送層の製膜領域と同じかもしくはそれ以上である点で特徴的である。

25

尚、本明細書において、「発光層の製膜領域が該正孔注入／輸送層の製膜領域と同じかもしくはそれ以上である」とは、例えば、発光層の平面視における製膜面積、又は体積が、正孔注入／輸送層の平面視における製膜領域の面積、又は体積と同じかもしくはそれ以上であることを意味する。

上記構造にすれば、正孔注入／輸送層－陰極間のリークを防ぎ、高効率の有機EL素子を実現することができる。

また、本発明は、インクジェット方式により少なくとも2層以上の積層膜を形成してなり、正孔注入／輸送層及び発光層を含む構造を持つ有機EL素子の製造方法
5 において、該正孔注入／輸送層を形成する際のインク組成物の吐出量をA、該発光層を形成する際のインク組成物の吐出量をBとした場合、 $A \leq B$ なる関係を満たすようにする点で特徴的である。

かかる有機EL素子の製造方法によれば、正孔注入／輸送層を形成する際の
1 インク組成物の吐出量をA、発光層を形成する際のインク組成物の吐出量をBとした場合、 $A \leq B$ なる関係を満たすことを特徴とする。上記条件を満たすことにより、
10 発光層の製膜領域を正孔注入／輸送層の製膜領域と同じかもしくはそれ以上にする事ができ、インクジェット方式により製造される積層構造の有機EL素子において、リークのない高効率の有機EL素子を製造することができる。

更に本発明は、インクジェット方式により少なくとも2層以上の積層膜を形成して
15 なり、正孔注入／輸送層及び発光層を含む構造を持つ有機EL素子の製造方法において、該正孔注入／輸送層を形成する際のインク組成物の吐出量の合計をA、該発光層を形成する際のインク組成物の吐出量の合計をBとした場合、 $A \leq B$ なる関係を満たす点で特徴的である。

かかる有機EL素子の製造方法によれば、正孔注入／輸送層を形成する際の
20 インク組成物の吐出量の合計をA、発光層を形成する際のインク組成物の吐出量の合計をBとした場合、 $A \leq B$ なる関係を満たすことを特徴とする。上記条件を満たすことにより、パターンニング精度を高め、かつ発光層の製膜領域を正孔注入／輸送層の製膜領域と同じかもしくはそれ以上にする事ができ、リークのない高効率の有機EL素子を製造することができる。また、パターンニング精度が高いため、画素数
25 の多いパネル等においては、より均一な発光を得ることができる。

以下、本発明の実施形態を図面を用いて具体的に説明する。

インクジェット方式による有機EL素子の製造方法とは、素子を形成する有機物からなる正孔注入／輸送材料ならびに発光材料を溶媒に溶解または分散させたインク組成物を、インクジェットヘッドから吐出させて透明電極基板上にパターンニング

グ塗布し、正孔注入／輸送層ならびに 発光材層を形成する方法である。

図1はインクジェット方式による有機EL素子の製造に用いられる基板の断面図を示したものである。ガラス基板10あるいはTFT付きの基板上にITO11が透明画素電極としてパターンニングされ、画素を隔てる領域にSiO₂12と撥インク性あるいは撥インク化された有機物からなる隔壁(以下バンクと称する)13を設けた構造である。バンクの形状つまり画素の開口形は、円形、楕円、四角、ストライプいずれの形状でも構わないが、インク組成物には表面張力があるため、四角形の角部は丸みを帯びているほうが好ましい。

図2～図6において、インクジェット方式による正孔注入／輸送層＋発光層の積層ならびに素子製造過程を示す。正孔注入／輸送材料を含むインク組成物14をインクジェットヘッド15から吐出し、パターン塗布する。塗布後、溶媒除去およびまたは熱処理あるいは窒素ガスなどのフローにより正孔注入／輸送層16を形成する。

続いて発光材料を含むインク組成物17を正孔注入／輸送層上に塗布し、溶媒除去およびまたは熱処理あるいは窒素ガスなどのフローにより発光層18を形成する。

その後、Ca、Mg、Ag、Al、Li等の金属を用い、蒸着法およびスパッタ法等により陰極19を形成する。さらに素子の保護を考え、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、液状ガラス等により封止層20を形成し、素子が出来上がる。尚、陽極として透明電極11のかわりに反射性の金属材料からなる電極を用い、陰極として、AgやMg等の共蒸着材料の層を設ける等により、陰極側を経て外部へ光が出射するタイプの有機EL素子とすることができる。

得られる素子の断面構造を図6および7に示す。図7に示した素子構造では、正孔注入／輸送層21と陰極23が接しており、電流リークが起こり素子の特性を低下させてしまう。そこで電流リークを起こさないためには、有機EL素子構造としては図6に示したように、発光層18の製膜領域が正孔注入／輸送層16の製膜領域と同じかもしくはそれ以上であることが必要である。さらに電子注入／輸送層を積層する場合には、発光層の製膜領域が正孔注入／輸送層の製膜領域より小さくても、電子注入／輸送層の製膜領域が正孔注入／輸送層の製膜領域と同じかもしくは

それ以上であれば電流リークは起きないが、発光領域が狭くなる欠点がある。

電流リークのない積層膜を形成するためには、正孔注入／輸送層用インク組成物の吐出量をA、発光層用インク組成物の吐出量をBとした場合、それぞれ一面素あたり一回(一液滴)の吐出で塗布する場合には、 $A \leq B$ の関係を満たすことが必要である。またA、Bをそれぞれ少量にし、それぞれ一面素あたりn回、m回と多数回続けて吐出して塗布する場合には、それぞれの吐出量合計が、 $nA \leq mB$ を満たすことが必要である。これら、A、Bの量は画素のサイズ、使用するインクジェットヘッドの仕様(ノズル孔径等)に合わせて適宜、調整すればよい。

尚、本発明は、アクティブマトリクス方式、パッシブマトリクス方式のいずれの有機EL素子にも適用することができる。また、基板

以下、実施例を参照して本発明を更に、具体的に説明するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

(実施例1)

図8に本実施例に用いた基板を示す。本図では、一面素のみを示しているが、これらの画素が70.5 μ mピッチで配置されている。ITO25がパターニングされたガラス基板26上にバンクをフォトリソグラフィにより、ポリイミド27およびSiO₂28の積層で形成したものがある。バンク径(SiO₂の開口径)は28 μ m、高さが2 μ mである。ポリイミドバンク最上部での開口は32 μ mである。正孔注入／輸送材料インク組成物を塗布する前に、大気圧プラズマ処理によりポリイミドバンク28を有機インク処理した。大気圧プラズマ処理の条件は、大気圧下で、パワー300W、電極－基板間距離1mm、酸素プラズマ処理では、酸素ガス流量80ccm、ヘリウムガス流量10SLM、テーブル搬送速度10mm/sで行い、続けてCF₄プラズマ処理では、CF₄ガス流量100ccm、ヘリウムガス流量10SLM、テーブル搬送速度5mm/sで行った。正孔注入／輸送層用インク組成物として表1に示したものを調製した。

表1

正孔注入層インク組成

組成物	材料名	含有量 (wt%)
正孔注入／輸送材料	PEDT/PSS(バイトロシ P) (水分散液)	7.25
極性溶媒	水	52.75
	メタノール	5
	イソプロピルアルコール	5
	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	30
シランカップリング剤	γ-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン	0.08

1 基板の表面処理後、表1に示した正孔注入／輸送層用インク組成物をインクジ
 5 ェットプリント装置のヘッド(エプソン社製MJ-930C)から15pl吐出しパターン塗
 布。真空中(1torr)、室温、20分という条件で溶媒を除去し、その後、大気中、2
 00℃(ホットプレート上)、10分の熱処理により正孔注入／輸送を形成した。

発光層用インク組成物として、表2に示したものを調製した。

10 表2

発光層(緑)インク組成

組成物	材料名	含有量(w t%)
発光材料	PPV 前駆体溶液(1.5wt%) (水/メタノール=5/95混合溶液)	20
極性溶媒	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	70
	ブチルカルビトールアセテート	10

表2に示した発光層用インク組成物をインクジェットプリント装置のヘッド(エプソ
 ン社製MJ-930C)から20pl吐出しパターン塗布。真空中(1torr)、室温、20分
 15 という条件で溶媒を除去し、続けて窒素雰囲気中、150℃、4時間の熱処理により
 共役化させ緑色発光層を形成した。

陰極として、Caを蒸着で20nm、Alをスパッタで200nmで形成し、最後にエポキ
 シ樹脂により封止を行った。本実施例で製造した素子を素子(1)とする。

発光色の異なる、例えば、緑、赤、青の発光材料を含むインク組成物を異なる画
 20 素に打ち分けて形成すれば、カラー素子、カラーパネルが形成できる。

(実施例2)

正孔注入／輸送層用インク組成物および発光層用インク組成物の吐出量だけを変え、あとは実施例と1同じ条件で素子を作製した。正孔注入／輸送層用インク組成物は15pl、発光層用インク組成物も15pl吐出した。本実施例で製造した素子

5 子を素子(2)とする。

(実施例3)

正孔注入／輸送層用インク組成物および発光層用インク組成物の吐出量および吐出回数だけを変え、上記以外の条件は実施例と1同じ条件で素子を作製した。

10 正孔注入／輸送層用インク組成物は同じ画素に5plを続けて3回吐出、発光層用インク組成物(表1)は同じ画素に10plを2回続けて吐出した。吐出量を小さくして数回吐出したほうが、液滴径が小さく、また、後からくる液滴は既に吐出され画素内に収まっている液滴に引っ張られるため、着弾の精度を向上することができる。本実施例で製造した素子を素子(3)とする。

15 (実施例4)

発光層用インク組成物として、表3に示したものを調製した。

表3

発光層(緑)インク組成

組成物	材料名	含有量(wt%)
発光材料	PPV 前駆体溶液(1.5wt%) (水／メタノール＝5／95混合溶液)	30
	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	60
極性溶媒	ブチルカルビトールアセテート	10

20

正孔注入／輸送層用インク組成物は上記実施例と同じもの(表1)を使用した。正孔注入／輸送層用インク組成物を20pl、発光層用インク組成物を10pl吐出した。上記以外の条件は、実施例1と同じである。本実施例で製造した素子を素子(4)とする。

25 図9、図10に実施例1、4で作製した素子(1)、(4)の電流－電圧特性、効率

電圧特性を示す。素子(4)では、閾値電圧(V_{th})以下の低電圧領域で電流リークが観測され、そのため、発光効率のカーブは他のリークのない素子に比べなだらかに立ち上がり、効率も低い結果となった。素子(1)から(3)においては、電流リークのない高効率の素子が得られた。

- 5 また、実施例3と同様の条件で、画素数が 200×200 の基板に形成した場合、全面均一な緑色発光素子を得ることができた。

(実施例5)

次に発光層用インク組成物として有機溶剤に可溶な材料を用いた場合の例を示す。本実施例では青色発光材料としてポリジオクチルフルオレンを用いたが、ポリジアルキルフルオレン類に限定されるものではなく、ポリジアルキルフルオレン誘導体や、ポリパラフェニレンビニレン誘導体であってもよい。

発光層用インク組成物として表4、正孔注入／輸送層用インク組成物として表5に示したものをそれぞれ調製した。

15 表4

正孔注入層インク組成

組成物	材料名	含有量 (wt%)
正孔注入／輸送材料	PEDT/PSS(バイترونP)(水分散液)	7.25
	PSS(ポリスチレンスルホン酸)	0.84
極性溶媒	水	51.81
	メタノール	5
	イソプロピルアルコール	5
	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	30

表5

発光層(青)インク組成

組成物	材料名	含有量
発光材料	ポリジオクチルフルオレン	1g
非極性溶剤	シクロヘキシルベンゼン	100ml

実施例1同様プラズマ処理後、正孔 注入／輸送層用インク組成物(表4)を15pl吐出しパターン塗布。真空中(1torr)、室温、20分という条件で溶媒を除去し、その後、大気中、200℃(ホットプレート上)、10分の熱処理により正孔注入／輸送を形成した。

- 5 次に、発光層用インク組成物(表5)を20pl吐出しパターン塗布。真空中(1torr)、室温、20分という条件で溶媒を除去し、その後、N₂雰囲気、50℃、20分の熱処理により発光層を形成した。陰極として、Caを蒸着で20nm、Alをスパッタで200nmで形成し、最後にエポキシ樹脂により封止を行った。上記素子も実施例1の素子同様に、電流リークのない高効率の素子が得られた。また、同じインク組成物を用いて、正孔注入／輸送層用インク組成物を20pl吐出、発光層用インク組成物を10pl吐出して形成した素子においては、閾値電圧以下でも電流リークが観測され、上記素子よりも発光効率が低い結果が得られた。

- 以上述べたように、本発明によれば、インクジェット方式による積層構造の有機EL素子形成において、発光層用インク組成物の吐出量を正孔注入／輸送層用インク組成物の吐出量以上にするにより、発光層の製膜領域を正孔注入／輸送層製膜領域より広くすることができ、電流リークのない発光効率の高い優れた特性の有機EL素子を提供することが出来る。

請 求 の 範 囲

(1) インクジェット方式により少なくとも2層以上の積層膜を形成してなり、正孔注入／輸送層及び発光層を含む構造を持つ有機EL素子において、該発光層の製膜領域が該正孔注入／輸送層の製膜領域と同じかもしくはそれ以上であることを特徴とする有機EL素子。

(2) インクジェット方式により少なくとも2層以上の積層膜を形成してなり、正孔注入／輸送層及び発光層を含む構造を持つ有機EL素子の製造方法において、該正孔注入／輸送層を形成する際のインク組成物の吐出量をA、該発光層を形成する際のインク組成物の吐出量をBとした場合、 $A \leq B$ なる関係を満たすことを特徴とする有機EL素子の製造方法。

(3) 請求項2に記載の方法により製造される有機EL素子。

(4) インクジェット方式により少なくとも2層以上の積層膜を形成してなり、正孔注入／輸送層及び発光層を含む構造を持つ有機EL素子の製造方法において、該正孔注入／輸送層を形成する際のインク組成物の吐出量の合計をA、該発光層を形成する際のインク組成物の吐出量の合計をBとした場合、 $A \leq B$ なる関係を満たすことを特徴とする有機EL素子の製造方法。

(5) 請求項4に記載の方法により製造される有機EL素子。

要約書

インクジェット法を用いる有機EL素子の製造方法において、発光層用インク組

- 5 成物の吐出量を正孔注入／輸送層用インク組成物の吐出量以上にすることにより、発光層の製膜領域が正孔注入／輸送層の製膜領域と同じかもしくはそれ以上にする。